

明 細 書

環状オレフィン系付加重合体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、環状オレフィン系付加重合体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、重合活性に優れたパラジウム化合物を含む特定の触媒の存在下に、環状オレフィン化合物を付加重合して、光学用途などに好適に用いられる環状オレフィン系付加重合体を製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、軽量化、小型、高密度化の要求に伴い、従来、無機ガラスが用いられていたレンズ類、封止材などの光学部品、バックライト、導光板、TFT基板、タッチパネルなど液晶表示素子部品などの分野で光学透明な樹脂による代替が進んでいる。係る光学透明な樹脂として、高透明性、高耐熱性、低吸水性という特徴を有する、ノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)系の付加重合体が注目されている。

また、上記特性に加えて、線膨張係数が小さく熱的な寸法安定性にも優れ、耐薬品性があり、他の部材との接着・密着性に優れた透明樹脂として、ノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)と加水分解性のシリル基を有する環状オレフィンとの付加重合体およびその架橋体が提案されている(特許文献1参照)。

ノルボルネンを代表とする環状オレフィンの付加重合体は、Ni、Pd、Ti、Zr、Crなどの遷移金属化合物を用いた触媒を用いて環状オレフィン系単量体を付加重合することにより得られてきた(例えば、非特許文献1参照)。

- [0003] また、側鎖に極性置換基を有する環状オレフィン系化合物と非極性の環状オレフィン系化合物の付加共重合体は、優れた耐熱性、透明性以外に接着・密着性の向上や、寸法安定性、耐薬品性向上のために架橋化できる共重合体として有用であり、これら共重合体を得る重合触媒として、後周期遷移金属のNi、Pdの単一錯体やNi、Pd化合物を含む多成分系触媒が主として用いられてきた(特許文献1、2、非特許文献2～11参照)。

これら触媒の中では、煩雑な触媒合成工程を省くため、工業的には単一触媒よりも

多成分系のPd触媒が用いられる場合が多い。

また、重合活性の優れた触媒として、Pdカチオンの配位子としてホスフィン化合物やアミン化合物を中性ドナーとして用い、弱いカウンターアニオン配位子として超強酸アニオンが知られている(特許文献1、3〜6、非特許文献12参照)。

[0004] これら先行技術の多成分系の触媒は、次のいずれかの成分を調製することにより得られている。

<触媒系I>

- 1) Pd化合物
- 2) 中性のホスフィンまたはアミン化合物
- 3) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物
- 4) 有機アルミニウム化合物

<触媒系II>

- 1) 中性のホスフィンやアミン化合物を配位子とするPd化合物
- 2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物
- 3) 有機アルミニウム化合物

<触媒系III>

- 1) σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物
- 2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物

<触媒系IV>

- 1) σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物
- 2) ルイス酸化合物

これらの触媒には、いずれも、中性ドナーのホスフィンまたはアミン化合物が含まれている。しかしながら、 σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物はその錯体合成が煩雑となり、工業的には必ずしも有利とは言えない。そして従来、このような中性ドナーなどに代えて、イオン性のホスフォニウム塩を触媒の構成成分とする触媒は知られていなかった。

[0005] また、従来技術の中性ドナー触媒系を用いて、例えば、加水分解性シリル基を有する5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンと側鎖に置換基のないビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(ノルボルネン)との重合を炭化水素溶媒中で行うと、組成分布のある重合体が生成しやすく、重合中に析出したり、得られた重合体が白濁したりすることがあった。これは、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの反応性がビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの反応性よりも高いため、重合初期により多くの5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンが反応して重合体中に取り込まれ、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合が高い部分を有する重合体が生成する。すなわち、重合体の構造単位に関して組成分布が生じるため、重合溶媒や重合反応後半で生成する重合体との溶解性もしくは相容性が低下するためと考えられている。

[0006] また、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位に関して組成分布が生じると、加水分解性シリル基を利用して架橋させて架橋体としたとき、架橋体中の架橋網目が不均一となり、寸法安定性が劣るものとなることがある。

このため、係る組成分布が実質的に生じない重合方法として、重合系に一方の単量体を連続添加または逐次添加する方法が考えられるが、共重合する単量体の反応性比が大きく異なると係る制御も困難になると考えられる。

上記のような組成分布が生じてても重合中に析出することを防ぐ方法としては、5-トリアルコキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンと側鎖置換基の炭素数が3以上のアルキル基を有する環状オレフィン系化合物とを共重合する方法もあるが、係る場合、フィルム、シートなどにした場合に、柔軟性はあるが線膨張係数が大きくなり、寸法安定性の点で問題が生じることがある。また、係る場合、組成分布がより大きくなることもあり、得られた重合体の透明性や架橋体としたときの架橋網目の均一性に問題が生じやすくなることがある。

[0007] なお、エステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物とビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンとの重合反応では、前述の加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物の場合と異なり、エステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物の反応性がビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの反応性よりも低い

ため、重合初期にはエステル基またはオキセタン基を有する環状オレフィン系化合物由来の構造単位の割合が低い重合体が生成するが、係る重合において組成分布が生じることについては加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物の場合と同様であり、同様の問題が生じることがある。

このため、加水分解性シリル基、エステル基またはオキセタン基など極性の置換基を有する環状オレフィン系化合物と非極性の環状オレフィン系化合物との重合反応において、上記のような組成分布が実質的に生成せず、したがって、炭化水素溶媒を使用した重合中に析出したり得られた重合体が白濁したりすることのない触媒系が求められている。

- [0008] さらに、Pd触媒は高価であること、Pd触媒が重合体中に多く残存すると着色したり透明性に問題が生じたりするため、少ない触媒量で重合が可能な重合活性の高い触媒が求められている。

さらに、上述したPd化合物を含む多成分系触媒は、前周期のTi、Zr化合物を含む多成分系触媒より、水、メタノールなどに比べ耐性があるが、重合活性向上のために添加される中性ドナーのホスフィンが貯蔵中に酸素が存在するとホスフィンオキシドへ酸化されやすく、重合活性の低下を招く場合がある。特に少ない触媒量での重合においては微量の酸素の存在でも触媒成分が異なるものとなり、その影響が大きい。

このため、工業生産上、重合系に微量な酸素が存在しても、重合速度、生成重合体の品質にバラツキの少ない触媒系が求められていた。

- [0009] また、接着・密着性、あるいは耐溶剤性、耐薬品性を有する環状オレフィン系付加重合体架橋物を製造する場合には、架橋基となる加水分解性シリル基、エステル基などの極性の置換基を有する環状オレフィン系化合物と、非極性の環状オレフィン系化合物とを付加重合反応させて、架橋体の前駆体となる共重合体を製造する工程を通常有するが、このような付加重合反応で形成された共重合体からは、パラジウム原子の除去が困難である場合が多い。このため、該共重合体の残留パラジウムが多いと光学透明性の低下を招くという問題がある。

特許文献1:USP 6, 455, 650

特許文献2:USP 3, 330, 815

特許文献3:特開平5-262821号公報

特許文献4:WO 00/20472号

特許文献5:特開平10-130323号公報

特許文献6:特開2001-98035号公報

非特許文献1:Christoph Janiak, Paul G. Lassahn, Macromol. Rapid Commun. 22, p479 (2001)

非特許文献2:R. G. Schultz, Polym. Lett. VOL. 4, p541 (1966)

非特許文献3:Stefan Breunig, Wilhelm Risse, Makromol. Chem. 193, 2915 (1992)

非特許文献4:Adam L. Safir, Bruce M. Novak Macromolecules, 28, 5396 (1995)

非特許文献5:Joice P. Mathew et al. Macromolecules, 29, 2755-2763 (1996)

非特許文献6:Annette Reinmuth et al. Macromol. Rapid Commun. 17, 173-180 (1996)

非特許文献7:B. S. Heinz, Acta Polymer 48, 385 (1997)

非特許文献8:B. S. Heinz et al. Macromol. Rapid Commun. 19, 251 (1998)

非特許文献9:Nicole R. Grove et al. J. Polym. Sci. Part B, 37, 3003 (1999)

非特許文献10:April D. Hennis et al. Organometallics, 20, 2802 (2001)

非特許文献11:Seung UK Son et al. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 41, 76 (2003)

非特許文献12:John Lipian et al. Macromolecules, 35, 8969-8977 (2002) 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであって、少ないパラジウム触媒量で環状オレフィン系単量体を付加(共)重合でき、環状オレフィン系付加(共)重合体を高活性で製造できる、環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題としている。

[0010] また、本発明は、特定の環状オレフィン系化合物と、加水分解性シリル基などの極性置換基を有する環状オレフィン系化合物とを含む単量体組成物を重合した場合に、極性置換基を有する環状オレフィン系化合物に由来する構造単位に関して、実質的に組成分布を生じない、高重合活性の触媒を用いた環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題としている。

さらに、本発明は、環状オレフィン系化合物の(共)重合反応において、微量の酸素が存在しても、重合活性への影響が小さく、加水分解性のシリル基などの極性置換基を有する環状オレフィン系化合物を含むモノマーを(共)重合する場合にも、高活性で付加(共)重合できる新規な触媒を用いた、環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題としている。

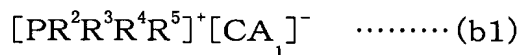
発明の開示

[0011] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法は、

(a)パラジウム化合物と、

(b) 下記(b-1)、(b-2)よりなる群から選ばれる1種以上のリン化合物；

(b-1)一般式(b1)で表されるホスフォニウム塩



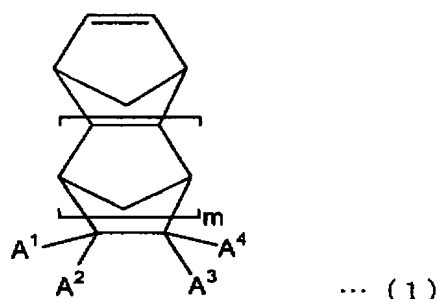
[一般式(b1)において、Pはリン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 R^3 〜 R^5 はそれぞれ独立に炭素数1〜20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[\text{CA}_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]、

(b-2)炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル(Cone Angle; θ deg)が170〜200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体

とを含む多成分系触媒の存在下に、

下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む環状オレフィン系単量体を付加重合することを特徴としている。

[0012] [化1]



(式(1)中、 A^1 — A^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1—15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数1—20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0—10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、 A^1 と A^2 とが、炭素数1—5のアルキリデン基、炭素数5—20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2—20の複素環を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とが、炭素数5—20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2—20の複素環を形成していてもよい。 m は0または1である。)

このような本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、下記2つの好ましい様態が存在する。

1. 多成分系触媒が、(a)パラジウム化合物と、(b-1)で表されるリン化合物と、(c)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウム化合物およびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物とを含む態様。
2. 多成分系触媒が、(a)パラジウム化合物と、(b-2)で表されるリン化合物と、(d)有機アルミニウム化合物とを含む態様。

[0013] なお、上記2における有機アルミニウム化合物(d)の含有量が、パラジウム化合物(a)のパラジウム1グラム原子あたり、0.1—200モルであることが好ましい。

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、前記パラジウム化合物(a)が、パラジウムの有機カルボン酸塩または β -ジケトン化合物であることが好

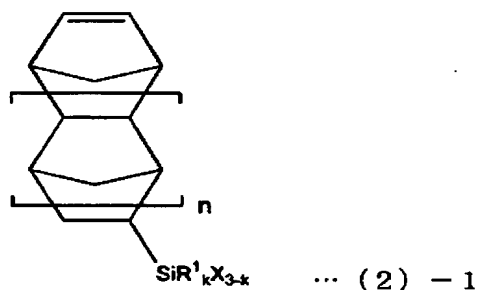
ましい。

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、多成分系触媒が、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンまたは非共役ジエン、単環状の非共役ジエン、および、直鎖状の非共役ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で調製された触媒であることが好ましい。

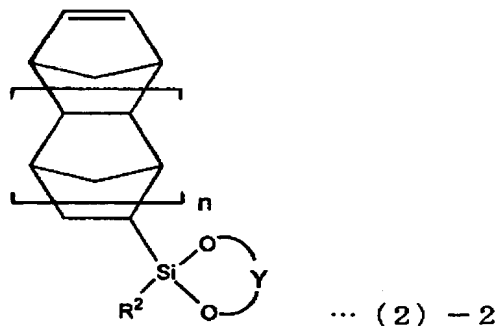
本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、多成分系触媒が、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エンおよび／または炭素数1～15の炭化水素基を1つ以上有するビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン誘導体の存在下で調製された触媒であることが好ましい。

[0014] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、環状オレフィン系単量体が、下記一般式(2)-1または(2)-2で表される環状オレフィン系化合物を含むことが好ましい。

[0015] [化2]



[0016] [化3]



(式(2)-1および式(2)-2中、 R^1 、 R^2 は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた置換基であり、

Xは炭素数1～5のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、
Yは炭素数2～4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、
kは0～2の整数、nは0または1である。)

このような本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、前記一般式(2)‑1および／または一般式(2)‑2で表される環状オレフィン系化合物を、合計量で、全環状オレフィン系単量体中0.1～30モル%の割合で用いることが好ましい。

[0017] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、前記一般式(1)において、 A^1 ‑ A^4 がそれぞれ独立に水素原子または炭素数が1～15の炭化水素基である環状オレフィン系単量体を、全環状オレフィン系単量体中50モル%以上用いることが好ましい。

なお、本出願は、特願2003‑296507号および特願2004‑23576号からの優先権を主張するが、引用することによりこれらを援用する。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、環状オレフィン系単量体の付加重合を、パラジウム化合物(a)と、特定のリン化合物(b)とを含む多成分系触媒を用いて行う。

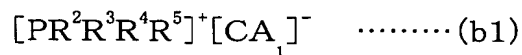
<多成分系触媒>

本発明で用いる多成分系触媒は、

(a)パラジウム化合物と、

(b)下記(b-1)、(b-2)よりなる群から選ばれる1種以上のリン化合物；

(b-1)一般式(b1)で表されるホスフォニウム塩



[一般式(b1)において、Pはリン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 R^3 ‑ R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[CA_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]、

(b-2)炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル(Cone Angle; θ deg)が170～200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体

とを含む。このような本発明に係る多成分系触媒は、さらに必要に応じて

(c)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウム化合物およびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物

および／または

(d)有機アルミニウム化合物

を含有する。

[0019] 以下に本発明で用いる多成分系触媒の各成分について説明する。

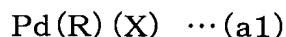
(a)パラジウム化合物

パラジウム化合物(a)としては、パラジウムの有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、 β -ジケトン化合物、ハロゲン化物などが挙げられ、このうちパラジウムの有機カルボン酸塩または β -ジケトン化合物が、炭化水素溶媒に溶解しやすく、重合活性が高いため好ましい。

これら化合物の具体例としては、パラジウムの酢酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酪酸塩、アジピン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オレイン酸塩、ドデカン酸塩、ネオデカン酸塩、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸塩、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸塩、5-ノルボルネン-2-カルボン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、テレフタル酸塩、ナフトエ酸塩などのパラジウムの有機カルボン酸塩、酢酸パラジウムのトリフェニルホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリ(m-トリル)ホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリシクロヘキシルホスフィン錯体などのパラジウムの有機カルボン酸の錯体、パラジウムのジブチル亜リン酸塩、ジブチルリン酸塩、ジオクチルリン酸塩、リン酸ジブチルエステル塩などの亜リン酸塩、リン酸塩、パラジウムのドデシルベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などのパラジウムの有機スルホン酸塩、ビス(アセチルアセトナート)パラジウム、ビス(ヘキサフロロアセチルアセトナート)パラジウム、ビス(エチルアセトアセテート)パラジウム、ビス(フェニルアセトアセテート)パラジウムなどのパラジウムの β -ジケトン化合物、ジクロロ

ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジブロモビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、ジブロモビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_2[\text{PdCl}_4]$ で表されるイミダゾール錯体、 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ で表されるアセトニルトリフェニルホスフォニウム錯体などのパラジウムのハロゲン化物錯体等が挙げられる。さらに、ジベンジリデンアセトンパラジウム $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ やテトラキス[トリフェニルホスフィン]パラジウム $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph})_3)_4]$ など、アリールクロライド、ベンジルククロライド、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ブロモナフタレンなどのハロゲン化物との組み合わせで、本発明の上記(b-2)で示される特定のホスフィン化合物の存在下でアリールまたはアリルパラジウムハライドを形成する0価のパラジウム化合物も挙げられる。

[0020] 本発明においては、パラジウム化合物(a)として、下記一般式(a1)で表される化合物を用いることも好ましい。



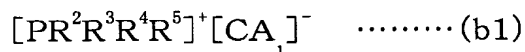
(式(a1)中、Rは、炭素数1〜20の有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸、モノまたはジリン酸エステル、有機亜リン酸およびβ-ジケトンから選ばれたアニオン、Xはハロゲン原子を示す。)

上記一般式(a1)で表される化合物の具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、酢酸パラジウムクロライド、2-エチルヘキサン酸パラジウムクロライド、ナフテン酸パラジウムクロライド、オレイン酸パラジウムクロライド、ドデカン酸パラジウムクロライド、ネオデカン酸パラジウムクロライド、ジブチル亜リン酸パラジウムクロライド、ジブチルリン酸パラジウムクロライド、リン酸ジブチルエステルのパラジウムクロライド、ドデシルベンゼンスルホン酸パラジウムクロライド、p-トルエンスルホン酸パラジウムクロライド、アセチルアセトナートパラジウムクロライドなどのII価のハロゲン化パラジウム化合物が挙げられる。

(b)リン化合物

リン化合物(b)としては、下記(b-1)、(b-2)よりなる群から選ばれる1種以上のリン化合物が挙げられる。

(b-1) 一般式(b1)で表されるホスフォニウム塩



[一般式(b1)において、Pはリン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 R^3 〜 R^5 はそれぞれ独立に炭素数1〜20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[\text{CA}_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、 β -ジケトン、もしくは、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]

(b-2) 炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル(Cone Angle; θ deg)が170〜200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体。

[0021] 以下、これらの各リン化合物について説明する。

(b-1)は、上記一般式(b1)で表されるホスフォニウム塩である。本発明において使用されるこのようなホスフォニウム塩の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、テトラフェニルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラフルオロボレート、トリシクロヘキシルホスフォニウムオクタノエート、トリシクロヘキシルホスフォニウムアセテート、トリシクロヘキシルホスフォニウムトリフロロメタンスルフォナート、トリシクロヘキシルホスフォニウムp-トルエンスルフォナート、トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアンチモナート、トリシクロヘキシルホスフォニウムドデシルベンゼンスルフォナート、トリフェニルホスフォニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスフォニウムヘキサフルオロホスフォナート、トリス(3-メチルフェニル)ホスフォニウムテトラキス(3, 5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリオクチルホスフォニウムテトラキス(3, 5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリオクチルホスフォニウムp-トルエンスルフォナートトリ(o-トリル)ホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフォニウムトリフルオロメタンスルフォナート、トリ(t-ブチル)ホスフォニウムトリフルオロメタ

ンスルフォナートなどが挙げられる。好ましくはトリシクロヘキシルホスフォニウム塩、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフォニウム塩、トリ(*o*-トリル)ホスフォニウム塩である。

[0022] 本発明では、リン化合物(b)として、このようなホスフォニウム塩(b-1)を用いることにより、共重合反応で組成分布が少ない共重合体を得られるため、生成する環状オレフィン系付加重合体が著しく高分子量化して、重合体溶液が固化膨潤状態となったり、重合体が沈殿したりすることを好適に防止することができる。このため、得られた環状オレフィン系付加重合体は、溶液流延法によるフィルム、シート、薄膜への成形などにも好適に供することができる。

(b-2)は、炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル(Cone Angle; θ deg)が170〜200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体である。本発明においては、(b-2)成分の原料としては、このような特定のホスフィン化合物を用いることが重要な技術的要件である。他のホスフィン化合物を用いたのでは生成する環状オレフィン系付加重合体が著しく高分子量化して、重合体溶液が固化膨潤状態となったり、重合体が沈殿したりすることがあり、係る場合には、溶液流延法によるフィルム、シートおよび薄膜への成形は困難な場合がある。

[0023] (b-2)の原料として用いられるホスフィン化合物は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を置換基とする三価の電子供与性のリン化合物(第三級ホスフィン化合物)である。ここで、第三級ホスフィン化合物のコーンアングル(Cone Angle; θ deg)は、C. A. Tolman (Chem. Rev. Vol. 77, 313 (1977))によって計算されており、金属原子とリン原子の結合距離を2.28 Åとして、金属とリン原子の三つの置換基で形成されるモデルで測定される円錐角 θ である。

本発明で用いられるコーンアングル: θ degが170〜200のホスフィン化合物としては、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-*t*-ブチルフェニルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリ(*t*-ブチル)ホスフィン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、トリ(*o*-トリル)ホスフィンなどが好ましいものとして挙げられる。また、ジ-*t*-ブチル-2-ビフェニルホスフィン、ジ-*t*-ブチル-2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2'-*i*-プロピル-2-

ビフェニルホスフィンなども挙げられる。

- [0024] (b-2)の原料として用いられる有機アルミニウム化合物は、ルイス酸として作用し、上記ホスフィン化合物と付加錯体を形成する化合物であって、アルミニウム-アルキル結合を少なくとも1つ有する化合物である。このような有機アルミニウム化合物としては、文献「三枝ら、触媒、Vol. 7, p43(1965)」に記載される方法で有機アルミニウム化合物にキサントンを配位させたとき、赤外スペクトルで測定されるキサントンのカルボニル(C=O)の伸縮振動の吸収スペクトルのシフト値($\Delta \nu_{\text{C=O}}$)が 50cm^{-1} 以上の酸性度を有する有機アルミニウム化合物が好ましい。

このような有機アルミニウム化合物としては、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジブチルアルミニウムヒドリドなどが好ましいものとして挙げられる。なお、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、エチルアルミニウムジエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド化合物は酸性度の点で好ましくない。

- [0025] 上述した特定のホスフィン化合物と、有機アルミニウム化合物との付加錯体である(b-2)は、通常、ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との組成比がモル比で1:1の錯体である。このような付加錯体は、たとえば、特定のホスフィン化合物1モルに対して有機アルミニウム1〜10モルを0〜100℃の範囲で加えて反応させることにより形成される。錯体の形成には、特定のホスフィン化合物1モルに対して有機アルミニウム化合物が1.0モルあれば充分であり、過剰の有機アルミニウム化合物は、後述の助触媒成分である(d)有機アルミニウムとして作用する。

本発明では、リン化合物(b)としてこのような付加錯体(b-2)を用いた場合には、錯体を形成していないホスフィン化合物よりも、酸素に対する酸化耐性が増し、長期間、溶液状態で保存しても安定なものとなるため好ましい。またこのような付加錯体(b-2)を用いた場合には、重合系に酸素が存在しても重合活性の低下が小さいものとなるため好ましい。

(c)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウム化合物およびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物

本発明で用いる多成分系触媒は、特に上記(b)成分として(b-1)のリン化合物を用いる場合、(c)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウム化合物およびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物を含むことが好ましい。

[0026] イオン性ホウ素化合物としては、たとえば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

イオン性アルミニウム化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルアルミナートなどが挙げられる。

[0027] ルイス酸性のアルミニウム化合物としては、例えば、三フッ化アルミニウムエーテル錯体、エチルジフルオロアルミニウム、エトキシジフルオロアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、などが挙げられる。

ルイス酸性のホウ素化合物としては、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、三フッ化ホウ素・エーテル錯体などが挙げられる。

本発明においては、これらの(c)成分のうち、イオン性ホウ素化合物が重合活性の

点で最も好ましい。

(d) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いる多成分系触媒は、特に(b)成分として上記(b-2)のリン化合物を用いる場合、(d)有機アルミニウム化合物を助触媒として含有することが好ましい。

- [0028] (d)有機アルミニウム化合物は、少なくとも1つのアルミニウム-アルキル基を有するアルミニウム化合物であり、たとえば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが好適に使用される。

多成分系触媒の調製

本発明に係る多成分系触媒は、上述の(a)成分、(b)成分と、必要に応じて上述の(c)成分および／または(d)成分を含有する。本発明では、特に限定されるものではないが、これらの各触媒成分を、以下の範囲の使用量で好ましく用いることができる。

- [0029] (a)のパラジウム化合物は、環状オレフィン系単量体1モルに対して、0.0005〜0.05ミリモルPd原子の範囲で、好ましくは0.001〜0.05ミリモルPd原子の範囲で、より好ましくは0.005〜0.01ミリモルの範囲で用いられる。特に、パラジウム化合物として有機カルボン酸塩または β -ジケトン化合物を用いると、環状オレフィン系単量体1モル当たり、0.01ミリグラム以下、好ましくは0.001〜0.01ミリモルPd原子で付加重合することができる。

(b)の特定のリン化合物は、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、通常0.05〜20モルの範囲で用いられる。(b)成分として上述したホスフォニウム塩(b-1)を用いる場合には、(b-1)は、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、通常0.5〜20モル、好ましくは0.5〜5モルの範囲で用いられる。また、(b)成分として上述した付加錯体(b-2)を用いる場合には、(b-2)は、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原

子当たり、通常0.1〜10モル、好ましくは0.5〜3.0モルの範囲で用いられる。

[0030] (c)のイオン性ホウ素化合物等は、(b)成分として(b-1)を用いる場合に特に好ましく用いられ、(b-2)を用いる場合には必要に応じて用いられるもので、多成分系触媒が(c)成分を含む場合、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、0.2〜20モル、好ましくは0.5〜10モル、より好ましくは0.5〜5モルの範囲で用いられる。

(d)の有機アルミニウム化合物は、(b)成分として(b-2)を用いる場合に特に好ましく用いられ、(b-1)成分を用いる場合には必要に応じて用いられるもので、有機アルミニウム化合物を用いることにより、重合活性の向上や、触媒系が酸素などの不純物に対して耐性が増すといった効果が期待できる。多成分系触媒が、有機アルミニウム化合物(d)を含む場合、有機アルミニウム化合物(d)は、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、0.1〜200モル、好ましくは0.5〜200モルの範囲で用いられる。特に、有機アルミニウム化合物(d)は、(b)成分として上述したホスフォニウム塩(b-1)を用いる場合には、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、0.5〜10モルの範囲で、(b)成分として上述した付加錯体(b-2)を用いる場合には、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子当たり、0.5〜20モルの範囲で用いられる。

[0031] 本発明においては、重合系内に上述の各成分を含む多成分系触媒が存在していればよく、各触媒の添加順などの調製法や使用法に特に制限はない。すなわち、これらの多成分系触媒を構成する成分は、予め混合した後に環状オレフィン系単量体に添加してもよく、また、環状オレフィン系単量体の存在する重合系内に各成分を同時にまたは逐次的に直接添加してもよい。

また、本発明に係る多成分系触媒は、上述のように各触媒成分を単に混合するか、または重合系に添加することにより調製してもよいが、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン化合物、その非共役ジエン、単環状および直鎖状の共役ジエンおよび非共役ジエンから選ばれた化合物(以下、ジエン等の化合物ともいう)の存在下に調製することも好ましい。特に、(b)成分として上述の付加錯体(b-2)成分を用いる場合には、触媒の調製をジエン等の化合物の存在下に行うのが望ましい。多成分系触媒の調製時に、ジエン等の化合物を用いる場合、これらのジエン等の化合物は、パラジウム化合物(A)のPd1グラム原子当たり、通常0.5〜

1000モルの範囲で用いることができる。多成分系触媒の調製を、直鎖状および／または単環状のモノオレフィン化合物の存在下に行った場合には、触媒の重合活性が充分でない場合がある。また、多成分系触媒の調製を、直鎖状の共役または非共役の、トリエン以上のポリエンの存在下に行った場合には、触媒が溶媒に不溶となったり、得られる重合体がゲル化したりする場合がある。

[0032] なお、本発明において、単量体としてビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンを用い、該単量体の存在する重合系内に各触媒成分を導入して重合を行う場合には、多成分系触媒の調製を、重合モノマー以外のジエン等の化合物を別途用いて行わなくてもよい。

多成分系触媒を調製する際に用いることのできる、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン化合物としては、たとえば、後述する特定単量体(1)としても用いることのできる

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、

トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデカ-9-エン、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、

およびこれら化合物の炭素数が1-15のアルキル、シクロアルキルおよびアリール置換体などが挙げられる。

[0033] ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン構造を有する多環状の非共役ジエン化合物としては、たとえば、

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3, 8-ジエン

、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4, 9-ジエン、

ペンタシクロ[9. 2. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 1^{1,11}. 1^{4,7}]ペンタデカ-5, 12-ジエン、

1, 4-ビス(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニル)ブタン、

1, 4-ビス(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニル)ヘキサン、

1, 4-ビス(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニルメチル)ベンゼン、

ジメチルビス(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニルメチル)シラン

メチルトリス(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニルメチル)シラン

5-ビニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ビニリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-イソプロピリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
などが挙げられる。

[0034] 直鎖状共役ジエン化合物としては、たとえば、

1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、
2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げ
られる。

単環状共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シ
クロオクタジエンなどが挙げられる。

直鎖状非共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサ
ジエンなどが挙げられる。

単環状非共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-
シクロオクタジエンなどが挙げられる。

[0035] 本発明に係る多成分系触媒の調製は、これらのうち、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-
エン構造を有する多環状のモノオレフィン、その非共役ジエン、単環状の非共役ジエ
ン化合物から選ばれた化合物の存在下で行うことが重合活性の点で好ましい。

上述した(a)、(b)および必要に応じて(c)、(d)成分から形成される触媒は、炭化
水素系溶媒に対する溶解度が低い場合があり、重合溶媒の種類によっては、重合系
に添加した際に一時的に析出して重合活性が低下する場合があるが、本発明に係る
多成分系触媒の調製をジエン等の化合物の存在下に行うと、このような重合活性低
下の問題を軽減あるいは解消することができる。なお、このような効果は、多成分系
触媒が上述のようなジエン等の化合物の存在下に調製された場合に、ジエン等の化
合物と触媒との間で錯体を形成することに起因すると考えられる。また、ジエン等の
化合物と触媒との間で形成された錯体が、重合反応の基点となった場合には、重合
時にポリマー鎖が2方向に延びることとなり、分子量分布が広い重合体を得ることも可
能となる。

[0036] ジエン等の化合物の存在下に多成分系触媒を調製する方法としては、たとえば、

a) 上述のジエン等の化合物の存在下で、触媒成分(a)、(b)および必要に応じて(c)、(d)を予め混合して触媒調製した後、単量体と重合溶媒の混合物に添加する方法
 b) 単量体、重合溶媒および上述のジエン等の化合物の混合物に、触媒成分(a)、(b)および必要に応じて(c)、(d)の各成分を直接、逐次添加して触媒調製する方法
 などの方法が挙げられる。これら方法において、触媒成分の添加順序に関して制限は特にない。

また、多成分系触媒を調製する方法としては、

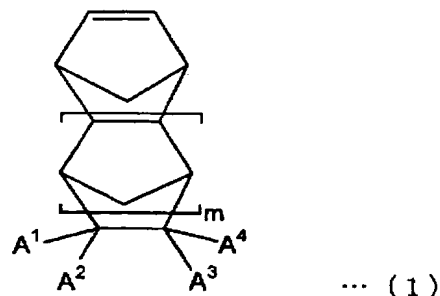
c) 単量体と炭化水素溶媒の混合物の存在下で、特定のホスフィン化合物と錯体形成用の有機アルミニウム化合物との付加錯体(b-2)を形成した後、触媒成分(a)と、必要に応じて(c)成分および／または(d)成分を添加する方法

も挙げられる。このような方法においては、付加錯体(b-2)を形成する際に用いた有機アルミニウム化合物のうち、特定のホスフィン化合物1モルに対して1モルを超えた過剰量の有機アルミニウム化合物は、必要に応じて用いられる助触媒である(d)成分としての有機アルミニウム化合物として作用するため、最後に添加する(d)成分の有機アルミニウム化合物の添加量を減らすかまたは省略することも可能である。

<環状オレフィン系単量体>

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物(以下、特定単量体(1)という)を含む環状オレフィン系単量体を付加重合する。

[0037] [化4]



(式(1)中、 A^1 — A^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ

基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数1〜20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0〜10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、 A^1 と A^2 とが、炭素数1〜5のアルキリデン基、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とが、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環を形成していてもよい。 m は0または1である。)

特定単量体(1)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-メチル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-プロピルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-(1-ブテニル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ペンチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ヘプチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-オクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-デシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ドデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-シクロヘキシル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-ビニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-アリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-エチリデンビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-フェニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5, 6-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-メチル-6-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-フロロ-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-クロロ-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-ベンジル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-インダニル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-トリメチルシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-トリエチルシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-メトキシ-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-エトキシ-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、
トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3, 8-ジエン、
トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデカ-9-エン、
テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸メチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸t-ブチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボン酸メチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 3-無水カルボン酸、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-N-シクロヘキシル-2, 3-カルボンイミド、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-N-フェニル-2, 3-カルボンイミド、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-3'-exo-無水スクシン酸、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-メチルカルボン酸メチル-2-カルボン酸メチル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-ブチロラクトン、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-N-シクロヘキシル-スクシンイミド、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-N-フェニル-スクシンイミド、
テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、
4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、

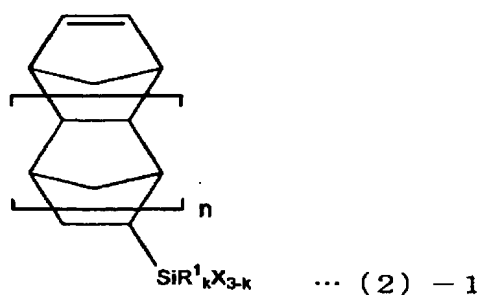
5-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-[(3-オキセタニル)メトキシ]ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
スピロ-5-(3-オキセタニル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エン-2-カルボン酸(3-エチル-3-オキセタニル)メチル。

[0038] このような特定単量体(1)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

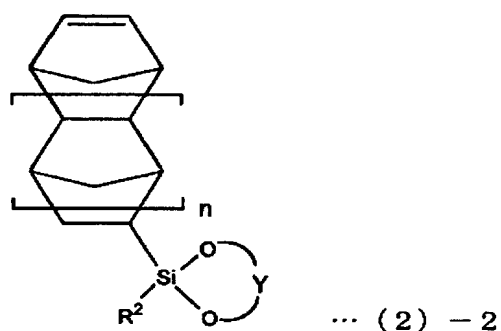
本発明においては、環状オレフィン系単量体として、前記一般式(1)において、 A^1 〜 A^4 がそれぞれ独立に水素原子または炭素数が1〜15の炭化水素基である特定単量体(1)を、全環状オレフィン系単量体中50モル%以上の割合で用いることも好ましい。

本発明においては、環状オレフィン系単量体が、特定単量体(1)に加えて、下記一般式(2)-1および/または下記一般式(2)-2で表される環状オレフィン系化合物(以下、特定単量体(2)という)を含むことも好ましい。特定単量体(2)を含む環状オレフィン系単量体を用いた場合には、得られた環状オレフィン系付加重合体に架橋性を付与することもできる。すなわち、特定単量体(2)を含む環状オレフィン系単量体を用いることにより、環状オレフィン系付加重合体の分子中に加水分解性シリル基を導入することができ、係る加水分解性シリル基がシロキサン結合による架橋部位として作用する。また、係る加水分解性シリル基が、他の部材と接着・密着するための部位としても作用するため、環状オレフィン系付加重合体の他の部材との接着・密着性向上にも寄与することが期待できる。

[0039] [化5]



[0040] [化6]



(式(2)-1および式(2)-2中、 R^1 、 R^2 は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはア릴基から選ばれた置換基であり、

X は炭素数1～5のアルコキシ基、またはハロゲン原子であり、

Y は炭素数2～4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、

k は0～2の整数、 n は0または1である。)

上記一般式(2)-1および(2)-2で表される特定単量体(2)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

一般式(2)-1で表される特定単量体(2)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5-トリメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-トリエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-メチルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-メチルジエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-メチルジクロロシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-トリエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-エチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-シクロヘキシルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-フェニルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-ジメチルメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-トリクロロシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-ジクロロメチルシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-クロロジメチルシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-クロロジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-ジクロロメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-クロロメチルメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン。

[0041] これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、前記一般式(2)-2で表される特定単量体(2)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
5-[1'-フェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、
9-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-[1'-フェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン。

[0042] これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、特定単量体(2)としては、前記一般式(2)-1で表される化合物の1種以上と、前記一般式(2)-2で表される化合物の1種以上とを組み合わせ用いてもよい。

これらの特定単量体(2)の中で、

5-トリメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-トリエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-メチルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン
9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
9-トリエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビ
シクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、
5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4'-メチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビスクロ[
2. 2. 1]ヘプター-2-エン
が好ましい。

[0043] 本発明においては、特定単量体(1)および特定単量体(2)の使用量について特に限定されるものではなく、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜選択すればよいが、通常、特定単量体(1)の使用割合は、全単量体に対して50モル%以上である。また、特定単量体(2)の使用割合は、通常、全単量体に対して0. 1〜30モル%の範囲である。

なお、本発明においては、特定単量体(1)と特定単量体(2)とを組み合わせる用いることが好ましく、係る場合には、特定単量体(1)と特定単量体(2)との合計が全単量体に対して80モル%以上となるようにし、それぞれの割合[(1)/(2)]を、モル換算で、70〜99. 8/30〜0. 2、好ましくは80〜97/20〜3、さらに好ましくは85〜95/15〜5とするのが望ましい。係る割合で用いることにより、得られる重合体の他素材との接着・密着性を高めたり、吸水(湿)変形を実質的に抑制できるようになったりするほか、特定単量体(2)に由来する特定の極性基を利用した架橋形成が容易になり得られる架橋体の線膨張係数が極めて低いものとなるため好ましい。

[0044] 本発明では、環状オレフィン系単量体中に、特定単量体(2)を含む場合には、特定単量体(2)を、全環状オレフィン系単量体中0. 1〜30モル%、好ましくは2〜30モル%、より好ましくは5〜20モル%の範囲で用いることが望ましい。

このような量で特定単量体(2)を含む環状オレフィン系単量体を用いた場合には、

共重合体が加水分解性のシリル基を含む環状オレフィン系付加重合体となるため、得られた付加重合体を架橋フィルム化した場合には、耐溶剤・耐薬品性、熱収縮が小さい接着・密着のあるフィルムとすることができるため好ましい。なお、環状オレフィン系単量体中において、特定単量体(2)の割合が、30モル%を超える場合には、重合活性の低下が生じたり、生成した付加重合体の吸水性の増大が生じて吸水変形が起こったりすることがある。

- [0045] また、特定単量体(1)として炭素数3〜15のアルキル基またはアルケニル基を有する化合物を用いると、得られた重合体もしくは係る重合体のオレフィン性不飽和結合を水素添加した水添体を架橋して得られる架橋体の線膨張係数が大きくなる傾向があり、熱変形に対する要求が厳しい用途においては問題となることがある。特定単量体(2)についても同様に、炭素数3〜15のアルキル基を有する化合物を用いると、得られた重合体を架橋して得られる架橋体の線膨張係数が大きくなる傾向があり、熱変形に対する要求が厳しい用途においては問題となることがある。

本発明においては、さらに、上記特定単量体(1)または(2)と共重合可能な単量体(以下、「共重合性単量体」という。)を併用することができる。係る単量体の具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの環状オレフィン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状ジオレフィン、あるいはこれらのアルキル置換誘導体などが挙げられる。これら共重合性単量体の使用量としては、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜選択すればよいが、全単量体に対して、通常、0〜50モル%、好ましくは0〜20モル%である。

- [0046] また、環状ジオレフィンを用いた場合には、得られた重合体の熱や光による着色を防止するために、重合後残存するオレフィン性不飽和結合を水素添加することが好ましい。なお、水素添加率は高いほど好ましく、通常、90%以上である。

本発明では、特に限定されるものではないが、環状オレフィン系単量体が、特定単量体(1)および特定単量体(2)以外の単量体を含まないことが好ましい。

<環状オレフィン系付加重合体の製造>

付加重合

本発明の製造方法においては、上記成分からなる多成分系触媒の存在下に、上

記単量体を付加重合する。

本発明においては、上記成分からなる多成分系触媒に加えて、特定のオレフィン化合物を併用することもでき、特定のオレフィン化合物を併用することにより、重合活性が向上することが期待できる。係る特定のオレフィン化合物の具体例としては、たとえば、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニルおよびアクリル酸エステルなどを挙げることができ、これらの中でもエチレンが好ましい。これらの特定のオレフィン化合物は、パラジウム化合物(a)のPd1グラム原子あたり、1〜10,000モルの範囲で用いることができる。

- [0047] 本発明に係る付加重合は、通常重合溶媒中で行う。本発明において、付加重合に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などであるが、非ハロゲン系溶媒を用いることが環境対策上好ましい。本発明においては、これらの溶媒を単独で用いてもよく、また、2種以上使用した混合溶媒も用いることができる。

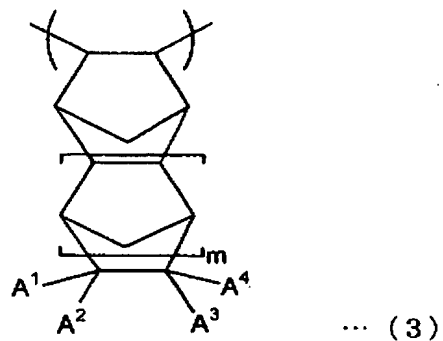
本発明に係る付加重合では、重合温度は、通常−20〜120℃、好ましくは20〜100℃の範囲とすることができ、経時的に温度を変えることも可能である。

- [0048] 本発明においては、単量体を一括して仕込む方式や逐次添加する方式など採ることができる。二種以上の単量体を用いる場合、生成する共重合体は共重合反応性の違いと単量体の仕込み方法により、組成分布のないランダムな共重合体から組成分布のある共重合体まで制御することができる。また、重合プロセス方式としては、バッチ重合方式、あるいは、槽型反応器、塔型反応器もしくはチューブ型反応器などによる連続重合方式いずれも採用することができる。

本発明では、上述の特定単量体(1)を含む環状オレフィン系単量体を付加重合することにより、下記一般式(3)で表される構造単位が形成される。なお、一般式(3)で表される構造単位は、付加重合後、生成重合体をさらに後述のように水素化すること

によって形成されてもよい。

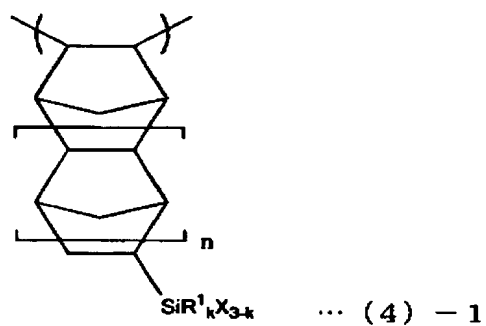
[0049] [化7]



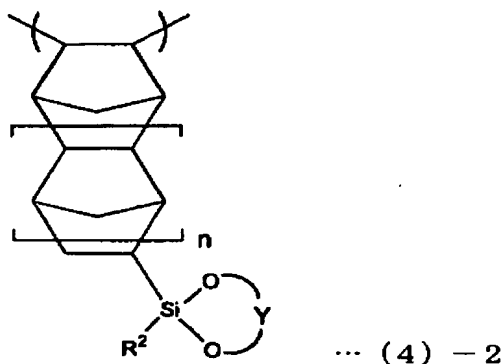
(式(3)中、 A^1 — A^4 および m は一般式(1)における定義と同じである。)

また、単量体が上記特定単量体(2)−1および／または(2)−2を含む場合には、特定単量体(1)と特定単量体(2)とを付加重合することにより、一般式(3)で表される構造単位以外に、一般式(4)−1もしくは(4)−2で表される構造単位が形成される。

[0050] [化8]



[0051] [化9]



(式(4)-1および式(4)-2中、 R^1 、 R^2 、X、Y、kおよびnは、式(2)-1および式(2)-2における定義と同じである。)

本発明において、付加重合の停止は、重合体溶液に、有機カルボン酸化合物、アルコール化合物、第1級から第3級のアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、アンモニア、水素、ハロゲン化アリル化合物、ハロゲン化メチルアリアル化合物、第3級のハロゲン化アルキル化合物、ハロゲン化アシル化合物、Si-H結合を有するシラン化合物などから選ばれた化合物を添加して行われる。

本発明において、環状オレフィン系付加重合体の分子量の制御は、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、トリメチルシリルエチレン、トリメトキシエチレン、トリエトキシエチレン、スチレンなどのオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキサジエン、トリエチルシラン、ジエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、などのシラン化合物、イソプロパノール、水、水素などを用いて行われるが、少量で分子量を制御でき、重合活性への影響がないことから、エチレンが好ましい。

水素化

本発明においては、オレフィン性不飽和結合を有する特定単量体(1)を用いた場合など、得られた付加重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合、熱や光による着色やゲル化等劣化の原因となるので、係るオレフィン性不飽和結合を水素添加(水素化)することが好ましい。水素添加率は高い程好ましく、通常90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上であるのが望ましい。

[0052] 水素化方法は特には限定されず、通常のオレフィン性不飽和結合を水素化する方

法を適用して行うことができる。一般的には、水素化触媒の存在下で不活性溶媒中、水素ガス圧0.5～15MPa、反応温度0～200℃で水素化が行われる。なお、芳香環(芳香族基)が重合体中に存在する場合、係る芳香環は熱や光に対して比較的安定であり、光学特性や耐熱性に寄与する場合もあるため、必ずしも水素化される必要はない。所望の特性によっては、係る芳香環が実質的に水素化されない条件を選択する必要がある。

水素化反応に用いることができる不活性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンなどの炭素数5～14の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロデカン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～14の脂環族炭化水素が挙げられるが、芳香環を水素化しない条件で水素化する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭素数6～14の芳香族炭化水素も使用することができる。

- [0053] 水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウムなどのVIII族の金属またはその化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、珪藻土などの多孔性担体に担持した固体触媒、あるいは、コバルト、ニッケル、パラジウムなどのIV族～VIII族の有機カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物と有機アルミニウムまたは有機リチウムの組み合わせやルテニウム、ロジウム、イリジウムなどの錯体などの均一触媒が用いられる。

脱触媒

本発明の製造方法において、重合反応に用いた触媒、および必要に応じて実施する水素化反応に用いた触媒は、脱触媒工程において除去されることが好ましい。係る脱触媒工程において適用される方法は特に限定されるものではなく、用いた触媒の性状や形状に応じて適宜選択される。

- [0054] 本発明においては、重合を停止して得られた重合体もしくはその水素添加物の溶液を、乳酸、グリコール酸、 β -メチルー β -オキシプロピオン酸、 γ -オキシ酪酸などのオキシカルボン酸やトリエタノールアミン、ジアルキルエタノールアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸塩などの水溶液を用いて処理するか、珪藻土、シリカ、アルミナ、活性炭などの吸着剤を用いて処理することにより脱触媒が行われる。

さらに、脱触媒された溶液から、直接、溶媒を蒸発除去したり、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やアセトン、メチルエチルケトンなどのケトンを用いて凝固し、次いで乾燥したりすることにより、目的とする環状オレフィン系付加重合体が得られる。

回収

本発明の製造方法において、重合や脱触等の工程を経て製造された環状オレフィン系付加重合体は、公知の方法、例えば、加熱や減圧等の手段を用いて該重合体を含む溶液から直接溶媒を除去する方法、該重合体を含む溶液とアルコールやケトンなど該重合体の貧溶媒とを混合して該重合体を凝固・分離する方法などにより回収できる。また、当該溶液をそのまま原料として用い、溶液流延法(キャスト法)によりフィルムやシートに成形して回収することもできる。

<環状オレフィン系付加重合体>

本発明の製造方法により得られる環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度(T_g)は、重合に用いる単量体の種類や量により決定され、重合体が使用される用途に応じて適宜選択すればよいが、通常、 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200\sim 380^{\circ}\text{C}$ である。該重合体のガラス転移温度が 150°C 未満の場合は耐熱性に問題が生じることがあり、一方、 450°C を超えると重合体が剛直になり靱性が低下して割れやすくなることがある。

[0055] なお、本発明において、環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度は、動的粘弾性で測定される $\text{Tan } \delta$ の温度分散のピーク温度で求められる。(貯蔵弾性率: E' 、損失弾性率: E'' 、 $\text{Tan } \delta = E''/E'$)

本発明において、環状オレフィン系付加重合体の分子量は、 α -ジクロロベンゼンを溶媒とし、 120°C 、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー法で測定され、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が $10,000\sim 300,000$ 、重量平均分子量(M_w)が $30,000\sim 500,000$ 、好ましくは数平均分子量(M_n)が $30,000\sim 200,000$ 、重量平均分子量(M_w)が $50,000\sim 300,000$ である。

数平均分子量(M_n)が $10,000$ 未満、重量平均分子量(M_w)が $30,000$ 未満では、フィルムまたはシートとした際、割れやすいものとなる場合がある。一方、数平均

分子量(Mn)が300,000、重量平均分子量(Mw)が500,000を超えると、キャスト法(溶液流延法)でフィルムまたはシートを作製する際に重合体の溶液粘度が高くなりすぎて、取り扱いが困難となる場合がある。

- [0056] 本発明に係る環状オレフィン系付加重合体には、フェノール系、リン系、チオエーテル系、ラクトン系から選ばれた酸化防止剤を付加重合体100重量部当たり、0.001〜5重量部、好ましくは0.01〜5重量部添加して、さらに耐熱劣化性を改良することができる。

また、本発明に係る環状オレフィン系付加重合体には、加工性の改良や靱性などの機械的特性の改良などのために、他の環状オレフィン系付加重合体、水素化された環状オレフィン系開環重合体、 α -オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の α -オレフィン重合体さらにゴム状のエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィン系共重合体、水素化されたブタジエン系重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化されたイソプレン系重合体などを0.1〜90重量%の割合で配合することができる。

- [0057] 本発明に係る環状オレフィン系重合体にはさらに架橋を施してもよい。架橋は、たとえば上述のフィルム、シートの成形において、酸発生剤を含む重合体溶液もしくは分散体を上記のように溶液キャストした後、乾燥する工程の前、途中または乾燥後の工程で外部からの加熱または光照射することにより行うことができる。

本発明に係る環状オレフィン系付加重合体が、少なくとも一部の構造単位に加水分解性シリル基またはオキセタン基を有する場合には、熱または光の作用にて酸を発生する化合物(酸発生剤)を配合し、光照射もしくは加熱処理することで、架橋された環状オレフィン系付加重合体とすることができる。

また、本発明の製造方法により得られた上記構造単位(4)-1または(4)-2を有する環状オレフィン系付加重合体(以下、「加水分解性シリル基含有重合体」という。)は、側鎖置換基として加水分解性のシリル基を有するため、酸の存在下で加水分解および縮合することにより、シロキサン結合で架橋された架橋体とすることができる。係る架橋体は、フィルムまたはシートとした時、線膨張係数が大幅に低減され、耐溶剤・薬品性や耐液晶性にも優れる。

[0058] 本発明においては、光もしくは熱の作用により酸を発生させることができる化合物(酸発生剤)を加水分解性シリル基含有重合体の溶液に配合し、溶液流延法(キャスト法)により、フィルムまたはシートとした後、光照射もしくは加熱処理することにより酸を発生させて架橋を進行させて上記架橋体を得ることができる。

本発明において用いられる酸発生剤としては、下記1)、2)、3)および4)の群から選ばれた化合物が挙げられ、これらの中から選択された少なくとも1種を加水分解性シリル基含有重合体100重量部当たり、0.0001〜5重量部、好ましくは0.001〜5重量部の範囲で用いることが好ましい。

1) 未置換、あるいはアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、スルフォニウム塩もしくはホスフォニウム塩であり、対アニオンがスルホン酸、ホウ素酸、リン酸、アンチモン酸もしくはカルボン酸であるオニウム塩類、ハロゲン含有オキサジアゾール、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物などのハロゲン化有機化合物、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのキノンジアジド化合物、 α 、 α' -ビス(スルフォニル)ジアゾメタン、 α -カルボニル- α' -スルフォニルジアゾメタンなどのジアゾメタン化合物等、光照射することによりブレンステッド酸あるいはルイス酸を発生する化合物。

2) 対アニオンが BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などから選ばれた芳香族スルフォニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスフォニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩もしくはメタロセンの鉄塩等、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

3) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステルもしくは有機スルホン酸と第2級または第3級アルコールのエステル化合物等、水の存在下または水の存在がない状態で50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

4)スズ、アルミニウム、亜鉛、チタニウム、アンチモンなどの金属酸化物、アルコキサイド化合物、フェノキサイド化合物、 β -ジケトン化合物、アルキル化合物、ハロゲン化合物、有機酸塩化合物。

[0059] これらの中で、1)、2)および3)の群から選ばれた化合物が好ましく、特に、3)の化合物が加水分解性シリル基含有重合体と相溶性がよく、また、加水分解性シリル基含有重合体を含む溶液に配合した際の保存安定性に優れるため好ましい。なお、これらの酸発生剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明に係る環状オレフィン系重合体、もしくは該重合体を含む組成物を成形する方法については、特に限定されるものではないが、たとえば、環状オレフィン系重合体もしくは該重合体を含む組成物を、溶媒に溶解もしくは分散させて支持体に塗工し、しかる後に溶媒を乾燥させる、溶液流延法(キャスト法)により、フィルム、シートおよび薄膜などに成形することができる。溶液流延法による成形は、熱履歴による重合体を抑制できるため好ましい。

[0060] 係る溶液流延法により、フィルム、シートまたは薄膜にする具体的な方法としては、所定の濃度に調製し、必要に応じて濾過、脱泡処理した重合体を含む溶液を、ロール上を流れる離型板上に流した後、流延用ロールに接する平滑用ロールとの間を通して厚みを整えるとともに表面を平滑化し、溶媒を蒸発し、離型板を取り去ったのち、さらに乾燥機を通す方法が挙げられる。残留溶媒に対する要求が厳しい場合には、乾燥機による1次乾燥の他に塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなど低沸点のハロゲン溶媒に浸漬するか、その蒸気雰囲気下に曝露する、もしくは、水蒸気と接触させた後、さらに80〜220℃に加熱する2次乾燥を実施することが有効である。

また、フィルム、シートまたは薄膜の架橋は、酸発生剤を含む重合体溶液もしくは分散体を上記のように溶液キャストした後、乾燥する工程の前、途中または乾燥後の工程で外部からの加熱または光照射により行われる。

[0061] 上記方法により得られるフィルム、シートまたは薄膜中の残留溶媒含量は、5,000 ppm以下、好ましくは2,000 ppm以下、さらに好ましくは1,000 ppm以下である。その残留溶媒含量が5,000 ppmを超えると、フィルム、シートまたは薄膜上に蒸着やスパッタなどの減圧系で表面処理を行う場合に、大量の揮発分が発生して設備の汚染

、減圧度の低下などを招くことがあるほか、フィルム、シートまたは薄膜の線膨張係数が大きくなり、寸法安定性が劣るものとなることがある。

なお、本発明の環状オレフィン系付加重合体は、上記のように溶液キャスト法により成形加工されることが好ましいが、重合体のガラス転移温度が250℃以下であれば、射出成形や溶融押出成形、ブロー成形などの溶融成形加工も適用できる。また、重合体のガラス転移温度が250℃を超えても、可塑剤などを配合したり、溶媒で該重合体を膨潤させたりすることにより、溶融押出成形もしくはブロー成形を適用して、シート、フィルムまたは薄膜に成形することができる。

- [0062] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の耐酸化劣化性や耐着色劣化性をさらに向上させるために、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤から選ばれた化合物を、重合体100重量部当たり、0.001〜5重量部を配合することができる。

また、本発明の環状オレフィン系付加重合体は、加工性の改良や靱性などの機械的特性の改良などのために、他の環状オレフィン系付加重合体、水素化された環状オレフィン系開環重合体、 α -オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の α -オレフィン重合体さらにゴム状のエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィン系共重合体、水素化されたブタジエン系重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化されたイソプレン系重合体などを0.1〜90重量%の割合で配合することができる。

- [0063] 本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系付加重合体は、光学材料部品をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料あるいは包装材料などに使用することができる。

例えば、光学材料としては、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板、TFT用基板、カラーフィルター基板などや光学レンズ類、封止材などに用いることができる。電子・電気部品としては、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブなどに用いることができる。医療用器材としては、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、

チューブなどに用いることができる。電気絶縁材料としては、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などのOA機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いることができる。包装材料としては、食品や医薬品等のパッケージフィルムなどに用いることができる。

- [0064] 本発明によれば、少ないパラジウム系触媒量で、環状オレフィン系化合物を高い重合活性で付加(共)重合し、環状オレフィン系付加重合体を生産性よく製造することができる。

本発明によれば、特に、(a)パラジウム化合物、(b-1)特定のホスフォニウム塩、(d)有機アルミニウム化合物を含む多成分系触媒を用いて環状オレフィン系単量体を重合した場合に、実質的に組成分布を有しない環状オレフィン系付加重合体が得られる。

また、本発明によれば、特に、(a)パラジウム化合物、(b-2)特定のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体、(c)イオン性ホウ素化合物などを含む多成分系触媒を用いて環状オレフィン系単量体を重合した場合に、環状オレフィン系化合物を高い重合活性で付加(共)重合し、環状オレフィン系付加重合体を生産性よく製造することができ、重合系に微量の酸素が存在する場合であっても、重合活性への影響が小さく、極性基、特に加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物を含む単量体組成物を共重合した場合にも、高い重合活性で付加共重合することができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0065] なお、分子量、全光線透過率、ガラス転移温度、引っ張り強度・伸び、共重合反応におけるランダム性は、下記の方法で測定あるいは評価した。

(1)分子量

ウォータース(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) 全光線透過率

ASTM-D1003に準拠し、厚さが約150 μ mのフィルムにして、全光線透過率を測定した。

(3) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定されるTan δ (貯蔵弾性率E'と損失弾性率E''との比 Tan $\delta = E''/E'$)の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定はレオバイブロンDDV-01FP(オリエンテック製)を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4°C/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μ mのものを用いてTan δ のピーク温度を測定した。

(4) 線膨張係数

TMA (Thermal Mechanical Analysis) SS6100 (セイコーインスツルメント社製)を用い、試験形状として、膜厚約150 μ m、縦10mm、横10mmにしたフィルム片を直立、固定し、プローブにより、1g重の荷重をかけ、フィルムの熱履歴を除去するため、室温から200°Cまで5°C/min. で一旦昇温した後、再度、室温から5°C/min. で昇温し、50°C〜150°C間のフィルム片の伸びの傾きから線膨張率を求めた。

(5) 引っ張り強度・伸び

JIS K7113に準じて、試験片を引っ張り速度3mm/minで測定した。

(6) 残留溶媒量

200°Cの熱風オーブン中に試料を3時間入れ、前後の重量変化より残留溶媒量を測定した。

(7) 共重合反応における重合体中の組成解析

「特定の単量体(1)」と「特定の単量体(2)」の共重合反応にて、単量体の重合体への転化率が20%以下の範囲でイソプロピルアルコールで重合を停止し、生成重合体のアルコキシシリル基、エステル基およびオキセタン基を270MHzの¹H-NMR (溶媒:C₆D₆)装置で測定して、生成共重合体中の含量を求めた。

[0066] メトキシ基は3.5ppmの吸収(SiOCH₃のCH₃)、エトキシ基は3.9ppmの吸収(SiOCH₂CH₃のCH₂)を使用した。メチルエステル基は3.5ppmの吸収(-C(O)OCH₃)、エチルエステル基は3.9ppmの吸収(-C(O)OCH₂CH₃のCH₂)を使用した。オ

キセタニル基は4.2-4.6ppmの吸収(4員環O原子の隣のCH₂)を使用した。

¹H-NMRの特性吸収が重なる場合は、重合体溶液の残留モノマーをガスクロマトグラムにより分析して共重合体へ導入された量を求めた。

ランダム性は、全単量体中の「特定の単量体(2)」の割合(R_m)に対する重合体中の「特定の単量体(2)」由来の構造単位の割合(R_p)の比(r)を指標とした。

$$r = R_p / R_m$$

r=1に近いほどランダム性がよい。

[0067] r<1またはr>1で、rが1より外れるほどランダム性が悪い。

実施例 1

[0068] 100mlのガラス製耐圧ビンに水分6ppmの脱水されたトルエン 30.7g、シクロヘキサン 30.7g、5-トリエトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 79g(7.0ミリモル、)、ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 8.75g(93ミリモル)を仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、ガス状のエチレンを30ml仕込んだ。

溶媒、単量体を含む耐圧ビンを用いて75℃に加熱して、2-エチルヘキサン酸パラジウム(Pd原子として0.00133ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレート0.00133ミリモル、トリエチルアルミニウム0.00667ミリモルの順に添加して重合を開始した。

重合開始後、15分後に重合系から重合体溶液一部をサンプリングしてその固形分から単量体の重合体への転化率と重合体中の5-トリエトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合を270MHzの¹H-NMRから求めた。転化率は19%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は11モル%で、ランダム性の指標rは1.6であった。

[0069] 重合反応を75℃で3時間行ったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、ジメチルアミノエタノール1mlを添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は96%であった。

重合体溶液から乳酸水を含むイソプロパノールで触媒残さを抽出除去する操作を2度行い、2リットルのイソプロパノールに重合体溶液を入れ、重合体を凝固した。凝

固した後、80℃で17時間、減圧下で乾燥し重合体Aを得た。

重合体A中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合を270MHzの¹H-NMRから求めた。5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6. 7モル%であった。分子量は数平均分子量(Mn) 74, 000、重量平均分子量(Mw)が185, 000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。

実施例 2

[0070] 実施例1にてトリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレート0. 00133ミリモルの代わりにトリシクロヘキシルホスフォニウム-2-エチルヘキサノエートを0. 00133ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.00133ミリモルを用いる以外、実施例1と同様に行った。

重合開始後、12分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は12モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、重合体への転化率は97%であった。

このようにして得られた重合体Bの数平均分子量(Mn)は63, 000、重量平均分子量(Mw)は167, 000で、ガラス転移温度(T_g)は365℃であった。また、重合体B中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6. 8モル%で、ランダム性の指標rは1. 7であった。

実施例 3

[0071] 実施例2にてビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン 93ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン 7ミリモルの代わりに、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン90ミリモル、5-トリメトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン10ミリモルを用いて実施例1と同様に行った。

重合開始後、15分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリメトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は15モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は95%であった。

このようにして得られた重合体Cの数平均分子量(Mn)は72, 000、重量平均分子量(Mw)は177, 000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。また、重合体C中

の5-トリメトキシシリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9. 7モル%で、ランダム性の指標 r は1. 5であった。

実施例 4

[0072] 実施例3にて5-トリメトキシシリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン 10ミリモルを用いる代わりに4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル10ミリモルを用いた以外、実施例3と同様に行った。

重合開始後、20分後の転化率は19%であり、重合体中の4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位の割合は6モル%であった。3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は91%であった。

このようにして得られた重合体Dの数平均分子量(M_n)は62, 000、重量平均分子量(M_w)は156, 000で、ガラス転移温度(T_g)は360℃であった。また、重合体D中の4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位の割合は9. 2モル%で、ランダム性の指標 r は0. 6であった。

実施例 5

[0073] 実施例2にて単量体としてビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを80ミリモル、endo体が95%のトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エンを20ミリモル用いる以外、実施例2と同様に行った。重合体溶液中の残留単量体のガスクロマトグラムによる分析から、重合体中のトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン由来の構造単位の割合は12モル%であった。3時間まで共重合体溶液は白濁せず、重合体への転化率は92%であった。

このようにして得られた重合体Eは数平均分子量(M_n)は64, 000、重量平均分子量(M_w)は177, 000で、ガラス転移温度(T_g)は365℃であった。

比較例1

実施例1にてトリシクロヘキシルホスホニウムペンタフルオロフェニルボレートに代わってトリシクロヘキシルホスフィンを用いて実施例1と同様にして重合したが重合しなかった。

[0074] 比較例2

実施例2にてトリシクロヘキシルホスフォニウム-2-エチルヘキサノエートの代わりにトリシクロヘキシルホスフィンを用いて実施例2と同様にして重合した。

重合開始後、12分後の転化率は18%であり、重合体中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は17モル%であった。1時間での重合系は白濁し始め、3時間では白濁し、重合体がゲル状に析出した。重合体への転化率は90%であった。

このようにして得られた重合体Fは、p-クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンには溶解した。重合体Eの数平均分子量(Mn)は53, 000、重量平均分子量(Mw)は187, 000で、ガラス転移温度(Tg)は365℃であった。また、共重合体F中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は6. 8モル%で、ランダム性の指標rは2. 4であった。

[0075] 参考例1

重合体A 10gを、メチルシクロヘキサン10mlとキシレン40mlの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100重量部に対して0. 6重量部、架橋剤として、亜リン酸トリブチルを重合体100重量部に対して、1. 4重量部を添加した。

この重合体溶液を孔径10 μ mのメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、ポリエステルフィルム上に25℃でキャストし、徐々に雰囲気温度を50℃まで上げ、混合溶媒を乾燥しフィルム化を行った。

[0076] フィルム中の残留溶媒が5-10重量%になった後、180℃のスチームに2時間曝してフィルムを架橋体とした。そのフィルムを25℃で30分間、塩化メチレン蒸気雰囲気下に曝し、残留溶媒を除去した。その後、80℃で30分間、真空乾燥して塩化メチレンを除去して、厚さ150 μ mの架橋されたフィルムA-1を作製した。得られたフィルムA-1の残留溶媒量は0. 3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

参考例2

重合体Aの代わりに重合体Bを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、架橋された厚さ150 μ mのフィルムB-1を得た。得られたフィルムB-1の残留溶媒量は0. 3重

量%以下であった。評価結果を表1に示す。

参考例3

重合体Aの代わりに重合体Cを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、架橋された厚さ150 μ mのフィルムC-1を得た。得られたフィルムC-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

[0077] 参考例4

重合体Aの代わりに重合体Dを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、フィルム化を行い、一部架橋された厚さ150 μ mのフィルムD-1を得た。得られたフィルムD-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

比較参考例1

重合体Aの代わりに重合体Eを用いたこと以外は、参考例1と同様にして、フィルム化を行い、厚さ150 μ mのフィルムE-1を得た。得られたフィルムE-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。なお、重合体E中には架橋に関与する加水分解性シリル基が存在しないため、得られたフィルムE-1は架橋していないものと考えられる。

[0078] 比較参考例2

重合体Aの代わりに重合体Fを用い、キャスト溶媒をp-クロロベンゼンに代える以外、実施例1と同様にして架橋された厚さ150 μ mのフィルムF-1を得た。得られたフィルムF-1の残留溶媒量は0.3重量%以下であった。評価結果を表1に示す。

[0079] [表1]

	フィルムの 番号	全光線透過 率 (%)	引っ張り強 度 (MPa)	伸び (%)	線膨張係数 (ppm/°C)
参考例1	A-1	91	61	6.5	41
参考例2	B-1	91	60	6.3	41
参考例3	C-1	91	62	6.0	40
参考例4	D-1	91	61	6.2	40
比較参考例1	E-1	91	55	6.8	53
比較参考例2	F-1	88	56	5.2	45

参考例5

50mlのフラスコに窒素雰囲気下でトリシクロヘキシルホスフィン1.0g(3.57ミリモル)を重水素化ベンゼン10mlに溶解して、0.357ミリモル/mlの溶液を調製した。

[0080] トリシクロヘキシルホスフィンの ^{31}P -NMR(核磁気共鳴)スペクトルを外部標準として亜リン酸トリメチル(140ppm)を用い、日本分光製JEOL-270型核磁気共鳴装置(NMR)で測定した。

この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの吸収スペクトルが9.2 ppmに観測された。

参考例6

参考例5の重水素化ベンゼン溶液の一部を別のフラスコに採取して、トリシクロヘキシルホスフィン1ミリモルに対して空気を酸素原子換算で1ミリモル相当を入れ、25℃で2日間接触させた。この空気と接触したトリシクロヘキシルホスフィン溶液の ^{31}P -NMRを測定した。この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの9.2ppmの吸収スペクトルはなく、新たに45.7ppmにトリシクロヘキシルホスフィンオキンドによる吸収スペクトルが観測された。

[0081] 参考例7

参考例5の重水素化ベンゼン溶液の一部を別のフラスコに採取して、トリシクロヘキシルホスフィン1ミリモルに対してトリエチルアルミニウム1ミリモル相当を添加して、25℃で30分反応させて付加錯体を重水素化ベンゼン中で合成した。

このトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の錯体溶液の ^{31}P -NMRを測定した。この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの9.2ppmの吸収スペクトルはなく、新たに-4.0 ppmにトリエチルアルミニウムとの付加錯体化したトリシクロヘキシルホスフィンによる吸収スペクトルが観測された。

参考例8

参考例6において、トリシクロヘキシルホスフィンの代わりに、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の錯体を用いる以外、参考例6と同様にして空気と接触させた。

[0082] 参考例9

参考例7において、トリエチルアルミニウムの代わりに、ジエチルアルミニウムクロライ

ドを用いたことの他は参考例7と同様にして、シクロヘキシルホスフィンとジエチルアルミニウムクロライドのモル比1:1の付加錯体を合成した。

実施例 6

- [0083] 100mlのガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で水分6ppmの脱水されたトルエン9.4g、水分5ppmのシクロヘキサン37.6g、9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン10ミリモル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン90ミリモルを仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、分子量調節剤として0.1MPaのガス状エチレンを30ml仕込んだ。

溶媒、単量体を含む耐圧ビンを経75℃に加温して、酢酸パラジウムをPd原子として 2×10^{-4} ミリグラム原子、参考例7で得たトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体 2×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート $[\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 2.4×10^{-4} ミリモル、の順に添加して重合を開始した。

- [0084] 重合反応を75℃で3時間行ったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、トリエチルシラン0.1ミリモルを添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は95%であった。

重合体溶液にトリエタノールアミン1.0ミリモルを含む水30mlを添加して触媒残さを抽出除去する操作を2度行い、2リットルのイソプロパノールに重合体溶液を入れ、重合体を凝固した。凝固した後、90℃で17時間、減圧下で乾燥し重合体Gを得た。重合体G中の原子吸光分析による残留金属は、Pd原子が0.5ppm、Al原子が1.5ppmであった。

また、重合体G中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合を、270MHzのH-NMRから求めた。この結果、9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は9.7モル%であった。分子量は数平均分子量(Mn)74,000、重量平均分子量(Mw)が185,000で、ガラス転移温度(Tg)は360℃であった。

実施例 7

- [0085] 実施例6において、参考例7のトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウム

付加錯体の代わりに、参考例8の付加錯体を空気と接触させた錯体を用いたこと以外は、実施例6と同様に行った。

重合体への転化率は97%であった。

このようにして得られた重合体Hの数平均分子量(Mn)は73,000、重量平均分子量(Mw)は187,000で、ガラス転移温度(Tg)は365℃であった。また、重合体H中の5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9.8モル%であった。

実施例 8

[0086] 実施例6において、触媒成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート $[\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ の添加に引き続き、トリエチルアルミニウムを 10×10^{-4} ミリモルを添加し、9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン10ミリモルの代わりに5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン10ミリモルを用い、重合開始前に5.0ミリモル、その後、20分間隔で1.0ミリモルを5回添加して、実施例6と同様に行った。

3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、重合体への転化率は98%であった。

このようにして得られた重合体Iの数平均分子量(Mn)は72,000、重量平均分子量(Mw)は177,000で、ガラス転移温度(Tg)は360℃であった。また、重合体I中の5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9.7モル%であった。

[0087] 重合体Iをp-キシレンの20重量%にして溶液流延法(キャスト法)により成形したところ、光学的に透明なフィルムが得られた。さらにp-トルエンスルホン酸シクロヘキシルを添加したフィルムをスチームで架橋したところ、透明で耐薬品、耐溶剤性の優れた架橋されたフィルムが得られた。

実施例 9

[0088] 実施例6において、9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン10ミリモルを用いる代わりに、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル

10ミリモルを用いた以外、実施例6と同様に行った。

3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は91%であった。

このようにして得られた重合体Jの数平均分子量(Mn)は62,000、重量平均分子量(Mw)は156,000で、ガラス転移温度(Tg)は360°Cであった。また、重合体J中の4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル由来の構造単位の割合は9.2モル%であった。

実施例 10

[0089] 100mlのガラス製耐圧ビンに溶媒のシクロヘキサン37.6g、トルエン9.4g、単量体、兼環状オレフィンとしてビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンを97ミリモル、単量体として9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン3ミリモル、環状非共役ジエンとしてシクロオクター1,4-ジエンを 10×10^{-4} ミリモルを仕込み、さらにトリエチルアルミニウム 10×10^{-4} ミリモル、トリシクロヘキシルホスフィン 1.4×10^{-4} ミリモルを仕込んだ。仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止し、30°Cで10分間、トリエチルアルミニウムとシクロヘキシルホスフィンの付加錯体を形成した後、分子量調節剤のガス状の0.1MPaのエチレン30mlを仕込み、さらに酢酸パラジウム(Pd原子として) 2×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート $[\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を 2.4×10^{-4} ミリモルを仕込み、75°Cで重合を開始した。

[0090] 3時間後の重合体溶液は透明で重合体への転化率は99%で、イソプロパノールで凝固し、その後、乾燥して重合体Kを得た。

このようにして得られた重合体Kは数平均分子量(Mn)は64,000、重量平均分子量(Mw)は177,000で、重合体K中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は3.0モル%で、ガラス転移温度(Tg)は375°Cであった。

実施例 11

[0091] 実施例6において、単量体としてendo体/exo体比が20/80の5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンを100ミリモルを用い、触媒成分としてトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体の代わりに参考例9のトリシクロヘキシルホスフィンとジエチルアルミニウムクロライドのモル比1:1の付加

錯体を 1.5×10^{-4} ミリモル用いたこと以外、実施例6と同様に行った。

1. 5時間後の重合体への転化率が82%で重合を停止して重合体Lを得た。

重合体溶液は透明で、重合体Lを20重量%のシクロヘキサン溶液から溶液流延法で得られるフィルムも透明であった。

実施例 12

[0092] 100mlのガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で水分6ppmの脱水されたトルエン9.4g、水分5ppmのシクロヘキサン37.6g、9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン10ミリモル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン90ミリモルを仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、ガス状のエチレンを35ml仕込んだ。

予め、パラジウムビス(アセチルアセトナート)をPd原子として 3×10^{-4} ミリグラム原子、参考例7で得たトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体 3×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート $[\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 3.4×10^{-4} ミリモル、およびビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン 15×10^{-4} ミリモルをトルエン2mlの溶液中で60℃、30分熟成した触媒を75℃に加温された溶媒、単量体を含む耐圧ビンに仕込み、重合を開始した。

[0093] 重合反応を75℃で3時間行ったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、ジメチルアミノエタノール1mlを添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は92%であった。

得られた重合体M中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は9.6モル%であった。

重合体Mは分子量が数平均分子量(Mn)48,000、重量平均分子量(Mw)が235,000で分子量分布がやや広い重合体であった。

実施例 13

[0094] 実施例6において、ガス状のエチレン30mlを添加後、さらに空気を耐圧ビンに30ml添加する以外、実施例6と同様に行った。3時間後の重合体への転化率は96%であった。

得られた重合体N中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4

ーエン由来の構造単位の割合は9.8モル%であった。分子量は数平均分子量(Mn)76,000、重量平均分子量(Mw)が187,000であった。

実施例6と比べ、空気を重合系へ添加しても、重合活性、分子量への影響はなかった。

比較例3

実施例6において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルを用いる代わりに、トリシクロヘキシルホスフィン 2.0×10^{-4} ミリモルを用いたことの他は、実施例6と同様にして重合した。3時間後の重合体への転化率は95%であった。

[0095] 比較例4

実施例6において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルを用いる代わりに、参考例2で調製した空気と接触したトリシクロヘキシルホスフィンを 2.0×10^{-4} ミリモル用いたことの他は、実施例6と同様にして重合した。

3時間後の重合体への転化率は0%であった。

比較例5

実施例13において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比1:1の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルの代わりに、トリシクロヘキシルホスフィン 2.0×10^{-4} ミリモルを用いたことの他は、実施例13と同様にして重合した。3時間後の重合体への転化率は65%であり、7時間後の転化率は78%であった。

[0096] 重合体中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は9.8モル%であった。分子量は数平均分子量(Mn)56,000、重量平均分子量(Mw)が137,000であった。実施例6、および実施例13と比べ、空気を重合系へ添加されることにより、重合活性低下と分子量の低下があった。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明により得られる環状オレフィン系付加重合体は、光学材料をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料、包装材料にも使用することができる。

光学材料としては、例えば、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、

タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板などや光学レンズ類、封止材などに用いられる。

電子・電気部品としては、例えば、液晶表示素子、液晶基板、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブ、などに用いられる。

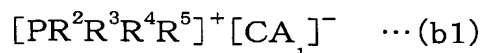
医療用器材としては、例えば、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブなどに用いられる。

電気絶縁材料としては、例えば、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などのOA機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いられる。

請求の範囲

- [1] (a) パラジウム化合物と、
 (b) 下記(b-1)、(b-2)よりなる群から選ばれる1種以上のリン化合物；

(b-1) 一般式(b1)で表されるホスフォニウム塩



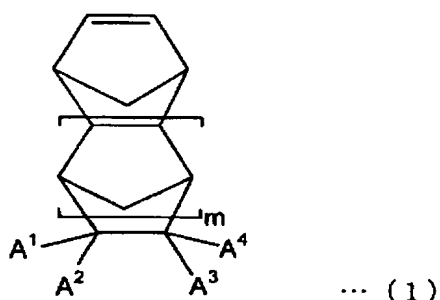
[一般式(b1)において、Pはリン原子、 R^2 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 R^3 ～ R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基、 $[\text{CA}_1]^-$ はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、もしくは、B、PまたはSbから選ばれた原子とF原子とを含む超強酸アニオンから選ばれた対アニオンを示す。]、

(b-2) 炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル(Cone Angle; θ deg)が170～200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体

とを含む多成分系触媒の存在下に、

下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む環状オレフィン系単量体を付加重合することを特徴とする環状オレフィン系付加重合体の製造方法；

[化1]



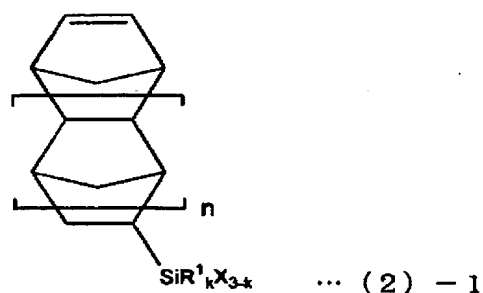
(式(1)中、 A^1 ～ A^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数1～20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0～10の連結基により環構造に連結されてい

てもよい。また、 A^1 と A^2 とが、炭素数1〜5のアルキリデン基、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とが、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環を形成していてもよい。 m は0または1である。).

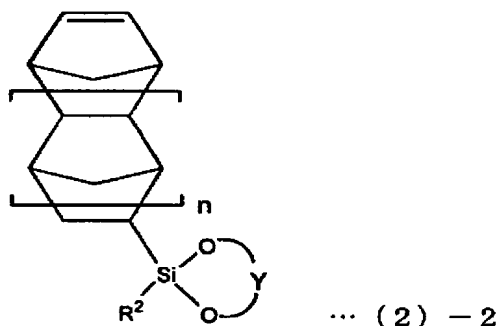
- [2] 多成分系触媒が、前記(a)成分および(b-1)成分に加えて、
(c)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウム化合物およびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物
を含むことを特徴とする請求項1に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [3] 多成分系触媒が、前記(a)成分および(b-2)成分に加えて、
(d)有機アルミニウム化合物
を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [4] 有機アルミニウム化合物(d)の含有量が、パラジウム化合物(a)のパラジウム1グラム原子あたり、0.1〜200モルであることを特徴とする請求項3に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [5] 前記パラジウム化合物(a)が、パラジウムの有機カルボン酸塩または β -ジケトン化合物であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [6] 多成分系触媒が、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンまたは非共役ジエン、単環状の非共役ジエン、および、直鎖状の非共役ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で調製された触媒であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [7] 多成分系触媒が、
ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンおよび／または炭素数1〜15の炭化水素基を1つ以上有するビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン誘導体の存在下で調製された触媒であることを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

- [8] 環状オレフィン系単量体が、下記一般式(2)-1または(2)-2で表される環状オレフィン系化合物を含むことを特徴とする請求項1-7のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法;

[化2]



[化3]



(式(2)-1および式(2)-2中、R¹、R²は炭素原子数1-10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた置換基であり、

Xは炭素数1-5のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

Yは炭素数2-4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、

kは0-2の整数、nは0または1である。)

- [9] 前記一般式(2)-1および/または一般式(2)-2で表される環状オレフィン系化合物を、合計量で、全環状オレフィン系単量体中0.1-30モル%の割合で用いることを特徴とする請求項8に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

- [10] 前記一般式(1)において、A¹-A⁴がそれぞれ独立に水素原子または炭素数が1-15の炭化水素基である環状オレフィン系単量体を、全環状オレフィン系単量体中50モル%以上用いることを特徴とする請求項1-9のいずれかに記載の環状オレフィン

系付加重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F4/70, C08F32/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F4/70, C08F32/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DAILOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-531648 A (The B.F. Goodrich Co.), 24 September, 2002 (24.09.02), Claims & EP 1155057 A & US 2003-0120006 A1	1-10
A	JP 2002-504172 A (The B.F. Goodrich Co.), 05 February, 2002 (05.02.02), Claims & EP 0988331 A & US 6265506 B1	1-10
A	JP 2003-160620 A (JSR Corp.), 03 June, 2003 (03.06.03), Claims & EP 1293521 A2 & US 2003-0119961 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	--	---

Date of the actual completion of the international search
27 October, 2004 (27.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-505877 A (The B.F. Goodrich Co.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims & EP 0828768 A & US 5677405 A1	1-10
A	JP 2001-098035 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2000-169517 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2003-040929 A (JSR Corp.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims & EP 1364975 A1 & US 2004-0063873 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F 4/70, C08F 32/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F 4/70, C08F 32/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI (DAILOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-531648 A (ザ ビー. エフ. グッドリッ チ カンパニー) 2002. 09. 24 特許請求の範囲 & E P 1155057 A & US 2003-0120006 A1	1-10
A	JP 2002-504172 A (ザ ビー. エフ. グッドリッ チ カンパニー) 2002. 02. 05 特許請求の範囲 & E P 0988331 A & US 6265506 B1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-160620 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 06. 03 特許請求の範囲 & EP 129352 1 A2 & US 2003-0119961 A1	1-10
A	JP 11-505877 A (ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニー) 1999. 05. 25 特許請求の範囲 & EP 0828768 A & US 5677405 A1	1-10
A	JP 2001-098035 A (日本ゼオン株式会社) 200 1. 04. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-169517 A (日本ゼオン株式会社) 200 0. 06. 20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-040929 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 02. 13 特許請求の範囲 & EP 136497 5 A1 & US 2004-0063873 A1	1-10